



19 BUNDESREPUBLIK

## DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

**PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 01 198 A 1**

⑤ Int. Cl. 6:  
**C 08 L 69/00**  
C 08 L 55/02  
C 08 J 5/00  
C 08 K 5/52  
C 08 K 3/10  
C 08 K 3/22  
C 08 K 11/00

21 Aktenzeichen: 198 01 198.9  
22 Anmeldetag: 15. 1. 98  
23 Offenlegungstag: 22. 7. 99

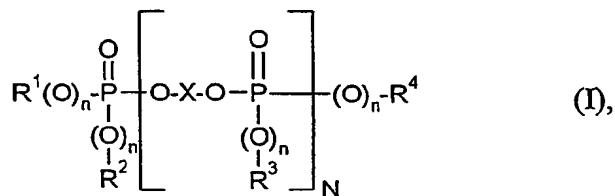
⑦1 Anmelder:

72 Erfinder:  
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE; Zobel, Michael, Dr., 40547 Düsseldorf, DE; Wittmann, Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Janke, Nikolaus, Dr., 41539 Dormagen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

## 54 Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmasse

57) Flammwidrige thermoplastische Formmassen, enthaltend aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat, Ppropfpolymerisat, thermoplastisches Vinylcopolymerisat, fluoriertes Polyolefin, 0,5 bis 20 Gew.-Teile wenigstens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (II)



wobei der durchschnittliche Polykondensationsgrad N der Komponente D immer  $> 5$  ist.  
Feinstteiliges anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,1 bis 200 nm und/oder Monophosphorverbindung, wobei die Summe der Gew.-Teile aller Komponenten 100 ergibt.

DE 19801198 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat-ABS-Formmassen mit einer ausgezeichneten Flammfestigkeit, die als Flammeschutzmittelkombination oligomere Phosphorverbindungen mit einem durchschnittlichen Polykondensationsgrad von >5 und anorganische Nanopartikeln und/oder Monophosphate enthalten.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus aromatischen Polycarbonaten, styrolhaltigen Copolymerisaten und Ppropfpolymersaten beschrieben, die mit monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen mit Polykondensationsgrad von 1 bis 2 flammwidrig ausgerüstet werden können.

In EP-A 0 363 608 werden flammwidrige Polymermischungen aus aromatischen Polycarbonaten, styrolhaltigen Copolymeren oder Ppropfcopolymeren sowie oligomeren Phosphaten als Flammeschutzzadditive beschrieben. Um eine ausreichende Flammwidrigkeit zu erzielen, muß der Polykondensationsgrad der Phosphorverbindungen im Bereich von 1,2 bis 1,7 liegen. Beispiele belegen, daß bei einem Polykondensationsgrad von 2,8 ein ungenügender Flammeschutz resultiert.

In der EP-A 0 103 230 werden Formmassen aus speziellen Polycarbonaten, styrolhaltigen Copolymeren oder Ppropfcopolymeren beschrieben, die ebenfalls mit Polyphosphaten flammfest ausgerüstet werden können. Die zum Einsatz kommenden Polyphosphate haben bevorzugt einen Polykondensationsgrad von 4 bis 25, wobei, um eine ausreichende Flammfestigkeit zu erzielen, entweder ein zweites halogenhaltiges Flammeschutzmittel in Kombination mit den Polyphosphaten verwendet werden muß oder die Polyphosphate in relativ großen Mengen eingesetzt werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen herzustellen, die mit Phosphorverbindungen mit einem möglichst hohen durchschnittlichen Polykondensationsgrad in üblichen Mengen hervorragend flammfest ausgerüstet werden können, um die Neigung der Flammeschutzmittel, während der Verarbeitung an die Oberfläche zu migrieren, so gering wie möglich zu halten. Außerdem sollten die Polycarbonat-ABS-Formmassen über gute mechanische Eigenschaften verfügen.

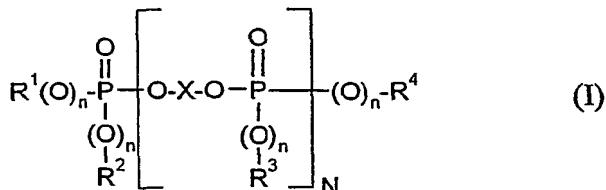
Überraschenderweise gelingt dies durch den Einsatz von oligomeren Phosphorverbindungen, vorzugsweise Phosphatverbindungen, mit einem Polykondensationsgrad >5 in üblichen Mengen in Kombination mit anorganischen Nanopartikeln und/oder Monophosphorverbindungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

- A. 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats oder Polyestercarbonats,
- B. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile, wenigstens eines Ppropfpolymersats von
  - B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
  - B.2 95 bis 45, vorzugsweise 70 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur <10°C, vorzugsweise <0°C, besonders bevorzugt <-20°C,
- C. 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerat,
- D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, wenigstens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)

40

45



50

worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

55

N eine Zahl von 5 bis 30, vorzugsweise von 5,5 bis 90, besonders bevorzugt von 6 bis 10 bedeuten, wobei bei Mischungen oligomerer Phosphorverbindungen der durchschnittliche Polykondensationsgrad N der Komponente D >5, ist,

X einen gegebenenfalls substituierten ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

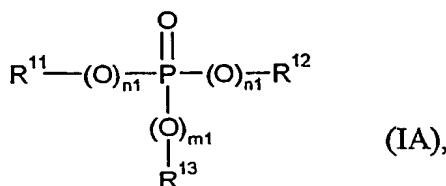
60

E 0 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,15 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins, und

F.1 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile eines feinstteiligen anorganischen Pulvers mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm, und/oder

F.2 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile einer Monophosphorverbindung der Formel (IA)

65



woraus

$\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  unabhängig voneinander gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl,  
 $m1$  0 oder 1 und  
 $n1$  0 oder 1 bedeuten,

wobei die Summe aller Gew.-Teile  $\text{A}+\text{B}+\text{C}+\text{D}+\text{E}+\text{F}$  100 ergibt.

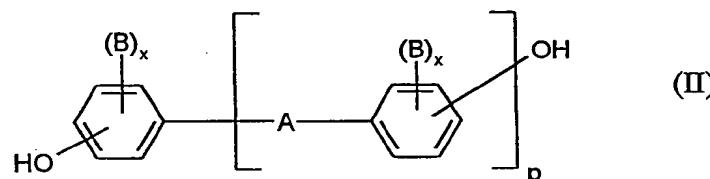
Ganz besonders bevorzugt sind auch Formmassen, in denen das Gewichtsverhältnis der Komponenten  $\text{B} : \text{C}$ , sofern  $\text{C}$  vorhanden ist, zwischen 2 : 1 und 1 : 4, vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 3 liegt.

## Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

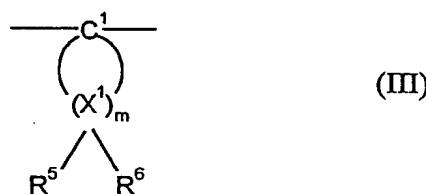
Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurchlorhalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrüchern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)

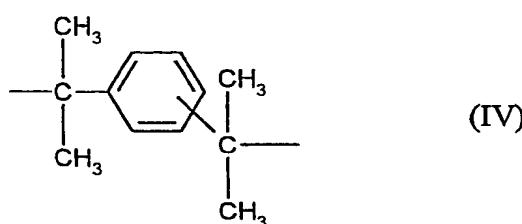


wobei

$\text{A}$  eine Einfachbindung,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylen,  $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkylen,  $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyliden,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ , ein  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Arylenrest, der mit weiteren gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden Ringen kondensiert sein kann, ein Rest der Formel (III)



oder ein Rest der Formel (IV)



die Reste  $\text{B}$ , unabhängig voneinander, jeweils einen  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylrest, vorzugsweise Methyl, ein Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, einen  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl-, vorzugsweise Phenyl-,  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Aralkyl-Rest, vorzugsweise Benzyl,

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,  
 p 1 oder 0 sind, und  
 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

5 X<sup>1</sup> Kohlenstoff und  
 in einer ganzen Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxylphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxylphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und  $\alpha,\alpha$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzoic sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

10 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierte oder chlorierte Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis-(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

15 Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).  
 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.  
 Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

20 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetranethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

25 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M<sub>w</sub>, gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

30 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an  $\geq$  drei-funktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit  $\geq$  drei phenolischen Gruppen.

35 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfundungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen), Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden.

40 Diese sind bekannt (siehe beispielsweise aus US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-haltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 33 34 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere an 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

45 Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

50 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1 : 20 und 20 : 1.

55 Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

55 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

60 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

65 Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 29 40 024 und DE-OS 30 07 934).

Als Verzweigungsmitel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmitel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmitel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig

variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen.

Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{rel}$ ) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei 25°C). 5

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

## Komponente B

10

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Ppropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -20°C. 15

Die Ppropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) von 0,05 bis 5 µm, vorzugsweise 0,10 bis 0,5 µm, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 µm.

Monomere B. 1 sind vorzugsweise Gemische aus 20

B1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und 25

B1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z. B. 25

Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat. 30

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Ppropfpolymerisate B geeignete Ppropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke. 35

Bevorzugte Ppropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z. B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -10°C liegt. 40

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z. B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff beschrieben sind. Der Gelanteil der Ppropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen). 45

Die Ppropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z. B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Ppropfkautschuke sind ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden. 50

Da bei der Ppropfreaktion die Ppropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Ppropfgrundlage aufgepropft werden, werden erfahrungsgemäß unter Ppropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Ppropfmonomere in Gegenwart der Ppropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren. 55

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat. 60

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen. 65

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacyloylhexahydro-s-Triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5.

DE 198 01 198 A 1

insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

5 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylnitrilkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschukte mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

10 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782–1796) bestimmt werden.

15

### **Komponente C**

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(co)polymerisate

20 Geeignet sind als (Co)Polymerisate C Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromat, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)-Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

C.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylester wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, und

C.2.1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylster (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

30

Die (Co)Polymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus C.1 Styrol und C.2 Acrylnitril.

35 Die (Co)Polymerisate gemäß C sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente C besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000

(Co)Polymerisate gemäß Komponente C entstehen häufig bei der Pfpfopolymerisation der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere B.1 auf kleine Mengen Kautschuk B.2 gepfpft werden. Die gegebenenfalls erfundungsgemäß auch einzusetzende Menge an C bezieht diese Nebenprodukte der Pfpfopolymerisation von B nicht ein.

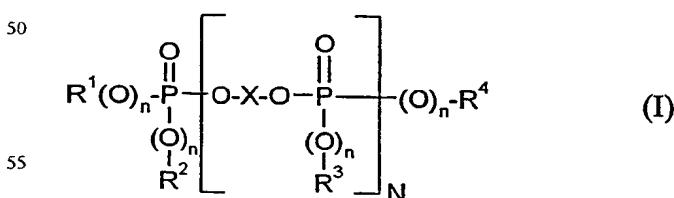
Für bestimmte Einsatzzwecke sollte jedoch die Komponente C in den erfahrungsgewöhnlichen Formmassen vorliegen.

Liegt die Komponente C in den Formmassen vor, so sollte das Gewichtsverhältnis der Komponenten B : C zwischen 2 : 1 und 1 : 4, vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 2, liegen, um für bestimmte Einsatzzwecke das gewünschte mechanische Werteneiveau zu erreichen.

45

### Komponente D

Die Komponente D umfaßt wenigstens eine Phosphorverbindung der Formel (I)



In der Formel bedeuten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl, bevorzugt sind C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl. Die aromatischen Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  können ihrerseits mit Halogen- oder Alkylgruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie entsprechende bromierte und chlorierte Derivate davon.

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z. B. Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

65 n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für eine Zahl von 5 bis 30. Im Falle von Mischungen oligomerer Phosphorverbindungen bedeutet N der durchschnittliche Polykondensationsgrad der Komponente D, der immer  $>5$ , vorzugsweise von 5,5 bis 20, besonders bevorzugt von 6 bis 10 ist.

## Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20  $\mu\text{m}$ . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm<sup>3</sup>. Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freien Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm<sup>2</sup> und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm<sup>3</sup>, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1000  $\mu\text{m}$  liegen.

Erfundungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,08 bis 10  $\mu\text{m}$ , und einer Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm<sup>3</sup> und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate B eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1 000  $\mu\text{m}$  und Dichten von 2,0 g/cm<sup>3</sup> bis 2,3 g/cm<sup>3</sup>.

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und E wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Ppropfpolymerisates B mit einer feinstteiligen Emulsion eines Tetraethylenpolymerisates E vernischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Ppropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Ppropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95 : 5 bis 60 : 40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

## Komponente F

Die Komponente F umfaßt sowohl feinstteilige anorganische Pulver F.1 als auch Monophosphorverbindungen F.2 der Formel (IA).

Die erfundungsgemäß zum Einsatz kommenden feinstteiligen anorganischen Pulver F.1 bestehen vorzugsweise aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, oder aus Verbindungen dieser Metalle mit den Elementen Sauerstoff Wasserstoff; Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff Stickstoff oder Silicium bzw. Mischungen davon.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, nitrate, nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phospite oder Phosphonate.

Bevorzugt bestehen die feinstteiligen anorganischen Pulver aus Oxiden, polaren Anionen, Phosphaten, Hydroxiden, vorzugsweise aus TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Böhmit, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aluminophosphate, Eisenoxide, ferner TiN, WC, AlO(OH), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eisenoxide, NaSO<sub>4</sub>, Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar.

Des Weiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

Besonders bevorzugt sind hydrathaltige Aluminiumoxide, z. B. Böhmit oder TiO<sub>2</sub>.

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Nanopartikel sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$ , ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782-796.

Das anorganische Pulver wird in Mengen von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Material in die thermoplastische Formmasse eingearbeitet.

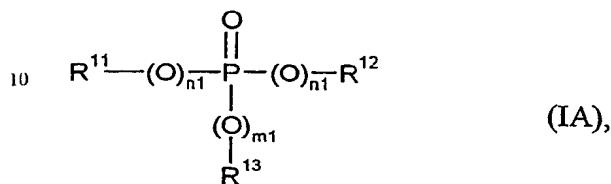
Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Auffüllen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Formmassen eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren von Formmassen und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammeschutzadditiven und wenigstens einer Kompo-

# DE 198 01 198 A 1

nente der erfundungsgemäßen Formmassen in Monomeren oder Lösungsmitteln, oder die Cofällung von einer thermoplastischen Komponente und den feinstteiligen anorganischen Pulvern, z. B. durch Cofällung einer wässrigen Emulsion und den feinstteiligen anorganischen Pulvern dar, gegebenenfalls in Form von Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Sößen der feinstteiligen anorganischen Materialien.

5 Die erfundungsgemäßen Polymermischungen können als weitere Flammeschutzmittel eine oder mehrere Monophosphorverbindungen der Formel (IA) (Komponente F.2)



15 enthalten, wobei  
 $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  unabhängig voneinander gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl,  
 $n1$  oder 1 und

20  $n1$  0 oder 1 bedeuten.

Die erfundungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente F.2 sind generell bekannt (siehe beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff; 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177).

25 Bevorzugte Substituenten  $\text{R}^{11}$  bis  $\text{R}^{13}$  umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl, besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Chlor und/oder Brom substituiertes Phenyl.

30 Bevorzugte Phosphorverbindungen F.2 umfassen bcispielsweise Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und Trikresylphosphinoxid.

Der angestrebte Flammeschutz der erfundungsgemäßen Formmassen kann also erreicht werden, indem man

35 – oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) in Kombination mit synergetisch wirkenden feinstteiligen anorganischen Pulvern F.1

oder

40 – oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) in Kombination mit Monophosphorbindungen F.2 der Formel

oder wenn besonders hohe Anforderungen an den Flammeschutz gestellt werden

45 oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) in Kombination mit synergistisch wirkenden feinstteiligen anorganischem Pulver F.1 und mit Monophosphorverbindungen F.2 der Formel (IA)

einsetzt.

Die erfundungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe, Pigmente und/oder Verstärkungsmaterialien enthalten. Als anorganische Verstärkungsmaterialien kommen Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Mika, Kohlefasern in Frage. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern, vorzugsweise mit einer Länge von 1 bis 10 nm und einem Durchmesser von <120  $\mu\text{m}$  in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen eingesetzt; vorzugsweise sind die Glasfasern oberflächenbehandelt.

55 Die erfundungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weitere bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel, sowie Antistatika und Verstärkungsmaterialien, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

60 Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpresse, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen wie Kopierer, Drucker oder Monitore, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

65 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

# DE 198 01 198 A 1

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von Formteilen, wo besonders hohe Ansprüche an die Flammwidrigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der obengenannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

## Beispiele

### Komponente A

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

### Komponente B

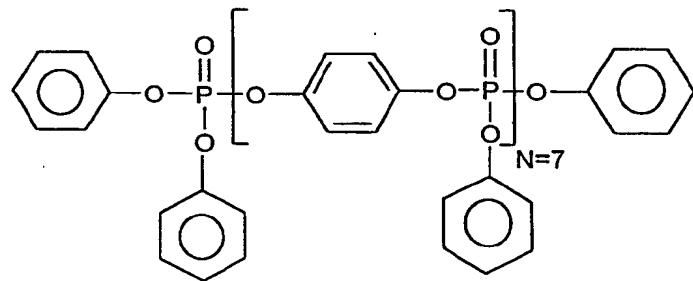
Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72 : 28 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$ ), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

### Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

### Komponente D

Oligophosphat von p-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) mit N = 7.



### Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5  $\mu\text{m}$ . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4  $\mu\text{m}$ .

### Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymierfeststoff; phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wässrigen Lösung von  $\text{MgSO}_4$  (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

### Komponente F

F.1 Pural 200, ein Aluminiumhydroxid (Fa. Condea, Hamburg, Deutschland) mittlere Teilchengröße ca. 50 nm  
F.2 Triphenylphosphat, Disflamoll TP der Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

### Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis F erfolgte auf einem 3-l-Innenknete. Die Formkörper wurden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arbburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 1801A an Stäben der Abmessung 80×10×4  $\text{mm}^3$

# DE 198 01 198 A 1

bei Raumtemperatur.

Die Flammfestigkeit wird nach UL 94V bestimmt.

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

5

Tabelle 1

## Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

10	Beispiel	1 Vergleich	2	3	4
<b>Komponenten</b>					
<b>(Gew.-Teile)</b>					
15	A	66,7	66,7	66,7	66,7
	B	7,3	7,3	7,3	7,3
20	C	9,4	9,4	9,4	9,4
	D	12,0	12,0	9,0	9,0
25	E	4,2	4,2	4,2	4,2
	F.1	-	0,75	-	0,75
	F.2	-	-	3,0	3,0
30	<b>Eigenschaften:</b>				
35	ak (ISO 1801A[kJ/m])	15	18	55	62
	UL 94 V 3,2 mm				
	Bewertung	n.B.	V1	VO	VO
40	Gesamt NBZ* (s)	136	39	22	26
	UL 94 V 1,6 mm				
	Bewertung	n.B.	V1	VO	VO
45	Gesamt NBZ* (s)	266	53	27	22

50 \* NBZ = Nachbrennzeit

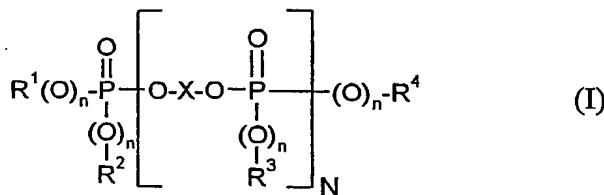
Aus der Tabelle geht die überraschende Verbesserung der Flammfestigkeit und der mechanischen Eigenschaften durch Einsatz der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittelkombination hervor.

## Patentansprüche

55

1. Flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend
  - A. 5 bis 95 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats oder Polyestercarbonats
  - B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile wenigstens eines Ppropfpolymerisats von
    - B.1 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
    - B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur <10°C
  - C. 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat,
  - D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile wenigstens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)

65



5

worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

N eine durchschnittliche Zahl von 5 bis 30 ist,

X für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen steht,

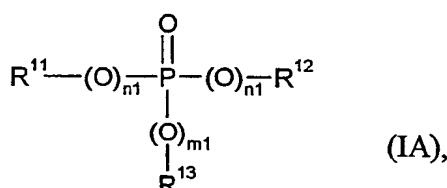
10

E. 0 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins, und

F. 1 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines feinstteiligen anorganischen Pulvers mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner gleich 200 nm und/oder

F. 2 0,5 bis 20 Gew.-Teilen einer Monophosphorverbindung der Formel (IA)

15



20

worin

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> unabhängig voneinander gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls halogeniertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl,

30

m1 0 oder 1 und

n1 0 oder 1 bedeuten,

wobei die Summe der Gew.-Teile aller Komponenten 100 ergibt.

2. Formmassen nach Anspruch 1, wobei die Phosphorverbindungen der Formel (I) ein durchschnittliches N von 5,5 bis 20 aufweisen.

35

3. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei in Formel (I) R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander ein gegebenenfalls bromierter oder chlorierter Kresyl-, Phenyl-, Xylenyl-, Propylphenyl- oder Butylphenylrest bedeutet und X sich von Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon, gegebenenfalls chloriert oder bromiert, ableitet.

40

4. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Monophosphorverbindung F.2 der Formel (IA) ausgewählt ist aus mindestens einer der Verbindungen Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

45

5. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Komponente F.1 Verbindungen eines der Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit dem Element Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff Phosphor, Stickstoff Wasserstoff, oder Silicium oder deren Mischungen.

50

6. Formmassen nach Anspruch 5, enthalten als Komponente F.1 Verbindungen von wenigstens einem der Metalle der 2. bis 5. Hauptgruppe und der 4. bis 8. Nebengruppe, mit dem Element Sauerstoff Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff, Silicium bzw. deren Mischungen.

55

7. Formmassen nach Anspruch 6, wobei Komponente F.1 ein Oxid, Hydroxid oder Phosphat ist.

8. Formmassen nach Anspruch 7, wobei Komponente F.1 ausgewählt ist aus mindestens einer der Verbindungen TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Böhmit, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aluminiumphosphate, Eisenoxide, deren Mischungen und dotierte Verbindungen.

55

9. Formmassen nach Anspruch 8, wobei Komponente F.1 Böhmit oder TiO<sub>2</sub> ist.

10. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das anorganische Pulver F.1 einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner gleich 200 nm aufweist.

60

11. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 enthaltend 30 bis 90 Gew.-Teile der Komponente A, 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B, 0 bis 20 Gew.-Teile der Komponente C, 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D und 1 bis 25 Gew.-Teile der Komponente F.1 und/oder 1 bis 18 Gew.-Teile F.2.

12. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend 50 bis 80 Gew.-Teile der Komponente A, 2 bis 25 Gew.-Teile der Komponente B, 2 bis 25 Gew.-Teile der Komponente C, 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente D und 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente F.1 und/oder 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente F.2.

65

13. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten B : C zwischen 2 : 1 und 1 : 4, liegt.

14. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfgrundlage B.2 ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist.

# DE 198 01 198 A 1

15. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel, anorganische Verstärkungsmaterialien und/oder Antistatika enthalten.
16. Verwendung der Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von Formkörpern.
- 5 17. Formkörper hergestellt aus Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 17.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

*First  
translation  
01/01/1981*

**Flame-retardant polycarbonate-ABS moulding compositions**

5 The present invention relates to polycarbonate-ABS moulding compositions which exhibit excellent flame-resistance, and which contain, as a flame-retardant combination, oligomeric phosphorus compounds with an average degree of polycondensation of >5 and inorganic nanoparticles and/or monophosphates.

10 EP-A 0 640 655 describes moulding compositions which comprise aromatic polycarbonates, copolymers which contain styrene, and graft polymers, and which can be made flame-retardant by treating them with monomeric and oligomeric phosphorus compounds with a degree of polycondensation of 1 to 2.

15 EP-A 0 363 608 describes flame-retardant polymer mixtures of aromatic polycarbonates, copolymers which contain styrene, or graft polymers, as well as oligomeric phosphates as flame-retardant additives. In order to achieve a satisfactory degree of flame-retardancy, the degree of polycondensation has to be within the range from 1.2 to 1.7. Examples verify that a degree of polycondensation of 2.8 results in unsatisfactory flame-retardancy.

20 EP-A 0 103 230 describes moulding compositions comprising special polycarbonates, copolymers which contain styrene, or graft polymers, and to which flame-resistance can likewise be imparted with polyphosphates. The polyphosphates which are used preferably have a degree of polycondensation from 4 to 25, wherein, in order to achieve flame-25 resistance, either a second halogen-containing flame-retardant has to be used in combination with the polyphosphates or the polyphosphates have to be used in relatively large amounts.

30 The object of the present invention was therefore to produce flame-retardant polycarbonate-ABS moulding compositions to which outstanding flame-retardancy can be imparted by treating them with phosphorus compounds, which have an average degree of polycondensation which is as high as possible, in conventional amounts in order to keep the tendency of the flame-retardant to migrate to the surface during processing as low as possible. The object was also that the polycarbonate-ABS moulding compositions 35 should have good mechanical properties.



Surprisingly, this has been achieved by the use of oligomeric phosphorus compounds, preferably phosphate compounds, with a degree of polycondensation >5, in conventional amounts, in combination with inorganic nanoparticles and/or monophosphorus compounds.

5

The present invention therefore relates to flame-retardant thermoplastic moulding compositions containing

10 A. 5 to 95, preferably 30 to 90 parts by weight, particularly preferably 50 to 80 parts by weight, of an aromatic polycarbonate or polyestercarbonate,

15 B. 0.5 to 60, preferably 1 to 40 parts by weight, particularly preferably 2 to 25 parts by weight, of at least one graft polymer of

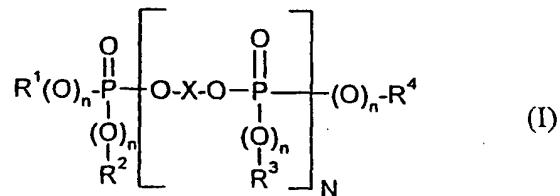
15 B.1 5 to 95, preferably 30 to 80 wt.% of one or more vinyl monomers on

15 B.2 95 to 5, preferably 70 to 30 wt.% of one or more graft substrates with a glass transition temperature <10°C, preferably <0°C, particularly preferably <-20°C,

20 C. 0 to 45, preferably 0 to 30, particularly preferably 2 to 25 parts by weight of a thermoplastic vinyl copolymer,

25 D. 0.5 to 20 parts by weight, preferably 1 to 18 parts by weight, particularly preferably 2 to 15 parts by weight, of at least one phosphorus compound of general formula (I)

30



35

wherein



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup>, independently of each other, each represent C<sub>1</sub>- to C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>5</sub>- to C<sub>6</sub>-cycloalkyl, C<sub>6</sub>- to C<sub>20</sub>-aryl or C<sub>7</sub>- to C<sub>12</sub>-aralkyl, which are optionally halogenated,

5 n represents 0 or 1, which are independent of each other, and preferably represents 1,

N is a number from 5 to 30, preferably 5.5 to 20, particularly preferably 6 to 10,

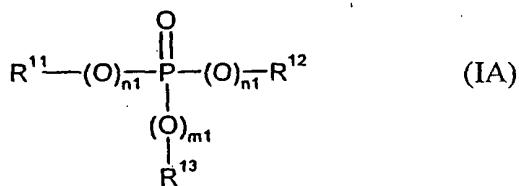
10 wherein for mixtures of oligomeric phosphorus compounds the average degree of polycondensation N of component D is >5, and

15 X represents a mono- or polynuclear aromatic radical containing 6 to 30 carbon atoms, which is optionally substituted,

E 0 to 5 parts by weight, preferably 0.15 to 1 part by weight, particularly preferably 0.1 to 0.5 parts by weight of a fluorinated polyolefin, and

20 F.1 0.5 to 40, preferably 1 to 25, particularly preferably 2 to 15 parts by weight of a very finely divided inorganic powder with an average particle diameter of less than or equal to 200 nm, and/or

25 F.2 0.5 to 20, preferably 1 to 18, particularly preferably 2 to 15 parts by weight of a monophosphorus compound of formula (IA)



wherein

35 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup>, independently of each other, denote C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, which is optionally halogenated, or C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl, which is optionally halogenated,



ml denotes 0 or 1, and

nl denotes 0 or 1,

5 wherein the sum of all the parts by weight of A+B+C+D+E+F is 100.

Moulding compositions which are also quite particularly preferred are those in which the ratio by weight of components B:C, provided that C is present, is between 2:1 and 1:4, preferably between 1:1 and 1:3.

10

### Component A

Aromatic polycarbonates and/or aromatic polyestercarbonates corresponding to component A which are suitable according to the invention are known from the literature 15 or can be produced by methods which are known from the literature (for the production of aromatic polycarbonates, see Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, as well as DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610 or DE-OS 3 832 396, for example; for the production of aromatic polyestercarbonates, see DE-OS 3 077 934 for example).

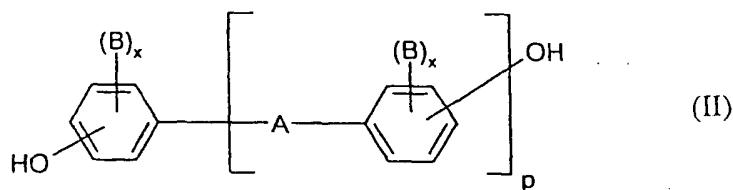
20

Aromatic polycarbonates are prepared, for example, by the reaction of diphenols with carbonic acid halides, preferably phosgene, and/or with aromatic dicarboxylic acid dihalides, preferably benzenedicarboxylic acid dihalides, by the phase boundary process, 25 optionally with the use of chain terminators, for example monophenols, and optionally with the use of trifunctional branching agents or branching agents with a functionality greater than three, for example triphenols or tetraphenols.

Diphenols for the production of aromatic polycarbonates and/or aromatic polyestercarbonates are preferably those of the formula (II)

30

wherein





A denotes a single bond, a C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkylene, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> alkylidene, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> cycloalkylidene, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>- a C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-arylene radical, which can be condensed with other rings which optionally contain heteroatoms, a radical of formula (III)

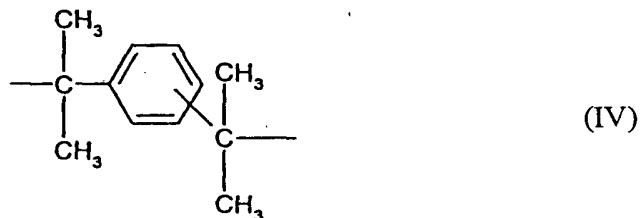
5



10

or a radical of formula (IV)

15



radicals B, independent of each other, each denote a C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl radical, preferably 20 methyl, a halogen, preferably chlorine and/or bromine, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl radical, preferably phenyl, or a C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-aralkyl radical, preferably benzyl,

x denotes 0, 1 or 2, which are independent of each other in each case,

25

p is 1 or 0, and

R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> can be selected individually and independently of each other for each X<sup>1</sup>, and denote hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, preferably hydrogen, methyl or ethyl,

30 X<sup>1</sup> denotes carbon, and



m denotes an integer from 4 to 7, preferably 4 or 5, with the proviso that R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> simultaneously denote alkyl on at least one X<sup>1</sup> atom.

5 The preferred diphenols are hydroquinone, resorcinol, dihydroxydiphenols, bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkanes, bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkanes, bis-(hydroxyphenyl) ethers, bis-(hydroxyphenyl) sulfoxides, bis-(hydroxyphenyl) ketones, bis-(hydroxyphenyl) sulfones and  $\alpha,\alpha$ -bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzenes and ring-brominated and/or ring-chlorinated derivatives thereof.

10 The diphenols which are particularly preferred are 4,4'-dihydroxydiphenyl, bisphenol A, 2,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone, and di- and tetrabrominated or chlorinated derivatives thereof, such as 2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphenyl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)-propane or 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)-propane for example.

2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane (bisphenol A) is particularly preferred.

20 The diphenols may be used individually or as arbitrary mixture.

These diphenols are known from the literature or are obtainable by methods known from the literature.

25 Examples of suitable chain terminators for the production of the thermoplastic, aromatic polycarbonates include phenol, p-chlorophenol, p-tert.-butylphenol or 2,4,6-tribromophenol, and also include long-chain alkylphenols, such as 4-(1,3-tetramethylbutyl)-phenol according to DE-OS 2 842 005, or a monoalkylphenol or dialkylphenols containing a total of 8 to 20 carbon atoms in their alkyl substituents, such as 3,5-di-tert.-butylphenol, p-iso-octylphenol, p-tert.-octylphenol, p-dodecylphenol, 2-(3,5-dimethylheptyl)-phenol and 4-(3,5-dimethylheptyl)-phenol. The amount of chain



terminators used is generally between 0.5 mol.% and 10 mol.% with respect to the molar sum of the diphenols used each time.

5 The thermoplastic, aromatic polycarbonates have average, weight average molecular weights ( $M_w$ , as measured, eg., by ultracentrifuge or scattered light measurements) from 10,000 to 200,000, preferably 20,000 to 80,000.

10 The thermoplastic, aromatic polycarbonates can be branched in a known manner, preferably by the incorporation of 0.05 to 2.0 mol.%, with respect to the sum of the diphenols used, of compounds with a functionality  $\geq$  three, for example those which 15 contain  $\geq$  three phenolic groups.

Both homopolycarbonates and copolycarbonates are suitable. 1 to 25 wt.%, preferably 15 2.5 to 25 wt.% (with respect to the total amount of diphenols to be used) of polydiorganosiloxanes containing terminal hydroxy-aryloxy groups can also be used for the production of copolycarbonates according to the invention which correspond to component A. These are known (see US patent 3 419 634, for example) or can be produced by methods which are known from the literature. The production of 20 copolycarbonates which contain polydiorganosiloxanes is described in DE-OS 3 334 782, for example.

Apart from homopolycarbonates of bisphenol A, the preferred polycarbonates are the copolycarbonates of bisphenol A with up to 15 mol.%, with respect to the molar sum of diphenols, of other diphenols which have been cited as being preferred or particularly 25 preferred, especially 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)-propane.

The preferred aromatic dicarboxylic acid dihalides for the production of aromatic polyestercarbonates are the diacid dichlorides of isophthalic acid, terephthalic acid, diphenylether-4,4'-dicarboxylic acid and naphthalene-2,6-dicarboxylic acid.

30

Mixtures of the diacid dichlorides of isophthalic acid and terephthalic acid in a ratio between 1:20 and 20:1 are particularly preferred.



A carbonic acid halide, preferably phosgene, is additionally used in conjunction as a bifunctional acid derivative during the production of the polyestercarbonates.

Apart from the monophenols cited above, suitable chain terminators for the production of 5 the aromatic polyestercarbonates also include chlorocarbonic acid esters as well as the acid chlorides of aromatic monocarboxylic acids, which may optionally be substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyl groups or by halogen atoms, as well as C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> monocarboxylic acid chlorides.

10 The amount of each chain terminator in each case is 0.1 to 10 mol.% ; in the case of phenolic chain terminators, this amount is given with respect to the moles of diphenols and in the case of monocarboxylic acid chloride chain terminators is given with respect to the moles of dicarboxylic acid dichlorides.

15 The aromatic polyestercarbonates may also contain aromatic hydroxycarboxylic acids which have been incorporated.

The aromatic polyestercarbonates can be linear, or can also be branched in the known manner (see DE-OS 2 940 024 and DE-OS 3 007 934 in this respect also).

20 Examples of branching agents include tri- or multi-functional carboxylic acid chlorides such as trimesic acid trichloride, cyanuric acid trichloride, 3,3',4,4'-benzophenone-tetracarboxylic acid tetrachloride, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid tetrachloride or pyromellitic acid tetrachloride, in amounts of 0.01 to 1.0 mol.% (with respect to the 25 dicarboxylic acid dichlorides used), or tri- or multi-functional phenols, such as phloroglucinol, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hept-2-ene, 4,4-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptane, 1,3,5-tri-(4-hydroxyphenyl)-benzene, 1,1,1-tri-(4-hydroxyphenyl)-ethane, tri-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-methane, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propane, 2,4-bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, tetra-30 (4-hydroxyphenyl)-methane, 2,6-bis-(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propane, tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methane, 1,4-bis-[4,4'-dihydroxytriphenyl]-methyl]-benzene, in



amounts of 0.01 to 1.0 mol.%, with respect to the diphenols used. Phenolic branching agents can be placed in the reaction vessel with the diphenols. Acid chloride branching agents can be added together with the acid dichlorides.

- 5 In the thermoplastic, aromatic polyestercarbonates, the content of carbonate structural units can be arbitrarily varied. The content of carbonate groups preferably amounts to up to 100 mol.%, particularly up to 80 mol.%, particularly preferably up to 50 mol.%, with respect to the sum of ester groups and carbonate groups.
- 10 Both the ester and the carbonate constituents of the aromatic polyestercarbonates may be present in the form of blocks or may be randomly distributed in the polycondensate.

The relative viscosity ( $\eta_{rel}$ ) of the aromatic polycarbonates and polyestercarbonates falls within the range from 1.18 to 1.4, preferably 1.22 to 1.3 (as measured using solutions of

- 15 0.5 g of polycarbonate or polyestercarbonate in 100 ml of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution at 25°C).

The thermoplastic, aromatic polycarbonates and polyestercarbonates can be used on their own or in any mixture with each other.

20 **Component B**

Component B comprises one or more graft polymers of

B.1 5 to 95, preferably 30 to 80 wt.%, of at least one vinyl monomer, on

- 25 B.2 95 to 5, preferably 70 to 20 wt.%, of one or more graft substrates with glass transition temperatures  $< 10^\circ\text{C}$ , preferably  $< 0^\circ\text{C}$ , particularly preferably  $< -20^\circ\text{C}$ ,

In general, graft substrate B.2 has an average particle size ( $d_{50}$  value) of 0.05 to 5  
30  $\mu\text{m}$ , preferably 0.10 to 0.5  $\mu\text{m}$ , particularly preferably 0.20 to 0.40  $\mu\text{m}$ .

Monomers B.1 are preferably mixtures of



5        B.1.1 50 to 99 parts by weight of aromatic vinyl compounds and/or ring-substituted aromatic vinyl compounds (such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, p-methylstyrene or p-chlorostyrene for example) and/or ( $C_1$ - $C_4$ ) alkyl esters of methacrylic acid (such as methyl methacrylate or ethyl methacrylate for example), and

10      B.1.2 1 to 50 parts by weight of vinyl cyanides (unsaturated nitriles such as acrylonitrile and methacrylonitrile) and/or ( $C_1$ - $C_8$ ) alkyl esters of (meth)acrylic acid (such as methyl methacrylate, n-butyl acrylate or t-butyl acrylate for example) and/or derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids (for example maleic anhydride and N-phenyl-maleic imide).

15      The preferred monomers B.1.1 are selected from at least one of the monomers styrene,  $\alpha$ -methylstyrene and methyl methacrylate; the preferred monomers B.1.2 are selected from at least one of the monomers acrylonitrile, maleic anhydride and methyl methacrylate.

Monomers which are particularly preferred are styrene as B.1.1 and acrylonitrile as B.1.2.

20      Examples of graft substrates B.2 which are suitable for graft polymers B include diene rubbers, EP(D)M rubbers, namely those which are ethylene/propylene- and optionally diene-based, and acrylate, polyurethane, silicone, chloroprene and ethylene/vinyl acetate rubbers.

25      The preferred graft substrates B.2 are diene rubbers (e.g. those based on butadiene, isoprene, etc.) or mixtures of diene rubbers or copolymers of diene rubbers or mixtures thereof with other copolymerisable monomers (e.g. those according to B.1.1 and B.1.2) with the proviso that the glass transition temperature of component B.2 is less than < 10°C, preferably < 0°C and particularly preferably < -10°C.

30      Pure polybutadiene rubber is particularly preferred.



Examples of polymers B which are particularly preferred include ABS polymers (emulsion, bulk and suspension ABS), such as eg., those which are described in DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) or in DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) or in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 19 (1980), page 280 *et seq.* The 5 gel content of graft substrate B.2 is at least 30 wt.%, preferably at least 40 wt.% (as measured in toluene).

Graft copolymers B are produced by radical polymerisation, e.g. by emulsion, suspension, solution or bulk polymerisation, preferably by emulsion polymerisation.

10

Graft rubbers which are particularly suitable are ABS polymers which are produced by redox initiation with an initiator system comprising an organic hydroperoxide and ascorbic acid according to US-P 4 937 285.

15

Since, as is known, the graft monomers are not grafted absolutely completely on to the graft substrate during the grafting reaction, graft polymers B according to the invention are also to be understood as those products which are obtained by (co)polymerisation of the graft monomers in the presence of the graft substrate and which are also produced during the process.

20

Suitable acrylate rubbers corresponding to B.2 of polymers B are preferably polymers of alkyl esters of acrylic acid, optionally with up to 40 wt.%, with respect to B.2, of other polymerisable, ethylenically unsaturated monomers. The preferred polymerisable esters of acrylic acid comprise C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl esters, for example methyl, ethyl, butyl, n-octyl and 25 2-ethylhexyl esters; halogenoalkyl esters, preferably halogeno-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl esters such as chloroethyl acrylate, as well as mixtures of these monomers.

30

Monomers containing more than one polymerisable double bond can be polymerised for crosslinking. Preferred examples of crosslinking monomers include esters of unsaturated monocarboxylic acids containing 3 to 8 carbon atoms and unsaturated monohydric alcohols containing 3 to 12 carbon atoms, or saturated polyols containing 2 to 4 OH groups and 2 to 20 carbon atoms, such as, eg., ethylene glycol dimethacrylate or allyl



methacrylate; multiply-unsaturated heterocyclic compounds, such as trivinyl and triallyl cyanurate for example; polyfunctional vinyl compounds, such as di- and trivinylbenzenes; and also triallyl phosphate and diallyl phthalate.

5 The preferred crosslinking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diallyl phthalate, and heterocyclic compounds which contain at least 3 ethylenically unsaturated groups.

10 The crosslinking monomers which are particularly preferred are the cyclic monomers triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine and triallyl benzenes. The amount of crosslinked monomers is preferably 0.02 to 5, particularly 0.05 to 2 wt.%, with respect to graft substrate B.2.

15 For cyclic crosslinking monomers which contain at least 3 ethylenically unsaturated groups, it is advantageous to restrict the amount thereof to less than 1 wt.% of graft substrate B.2.

20 Examples of preferred "other" polymerisable, ethylenically unsaturated monomers, which can optionally be employed in addition to esters of acrylic acid for the production of graft substrate B.2, include acrylonitrile, styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, acrylamides, vinyl  $C_1$ - $C_6$ -alkyl ethers, methyl methacrylate and butadiene. The acrylate rubbers which are preferred as graft substrate B.2 are emulsion polymers which have a gel content of at least 60 wt.%.

25 Other suitable graft substrates for use as B.2 are silicone rubbers containing graft-active sites, such as those described in DE-OS 3 704 657, De-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 and DE-OS 3 631 539.

30 The gel content of graft substrate B.2 is determined at 25°C in a suitable solvent (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).



The average particle size  $d_{50}$  is the diameter above and below which 50 wt.% of the particles lie in each case. It can be determined by means of ultracentrifuge measurement (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796.

5 **Component C**

Component C comprises one or more thermoplastic vinyl (co)polymers.

Suitable (co)polymers C are (co)polymers of at least one monomer from the group comprising aromatic vinyl compounds, vinyl cyanides (unsaturated nitriles), ( $C_1$ - $C_8$ ) alkyl esters of (meth)acrylic acid, unsaturated carboxylic acids and derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids. (Co)polymers which are particularly suitable are those formed from

15 C.1 50 to 99, preferably 60 to 80 parts by weight of aromatic vinyl compounds and/or ring-substituted aromatic vinyl compounds (such as, eg., styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, p-methylstyrene, p-chlorostyrene) and/or ( $C_1$ - $C_4$ ) alkyl esters of methacrylic acid (such as methyl methacrylate or ethyl methacrylate for example), and

20 C.2 1 to 50, preferably 20 to 40 parts by weight of vinyl cyanides (unsaturated nitriles) such as acrylonitrile and methacrylonitrile and/or ( $C_1$ - $C_8$ ) alkyl esters of (meth)acrylic acid (such as methyl methacrylate, n-butyl acrylate or t-butyl acrylate for example) and/or unsaturated carboxylic acids (such as maleic acid) and/or derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids (for example maleic anhydride and N-phenyl-maleic imide).

(Co)polymers C are resin-like, thermoplastic and rubber-free.

30 Copolymers formed from styrene as C.1 and acrylonitrile as C.2 are particularly preferred.



(Co)polymers which can be used as C are known and can be produced by radical polymerisation, particularly by emulsion, suspension, solution or bulk polymerisation.

(Co)polymers which can be used as component C preferably have molecular weights  $\overline{M}_w$  (weight average, as determined by light scattering or by sedimentation) between 15,000 and 200,000.

(Co)polymers which can be used as component C frequently arise as by-products during the graft polymerisation of component B, particularly if large amounts of monomers B.1 are grafted on to small amounts of rubber B.2. The amount of C which can optionally also be used according to the invention does not include these by-products of the graft polymerisation of B.

Component C should be present in the moulding compositions according to the invention for certain purposes of use, however.

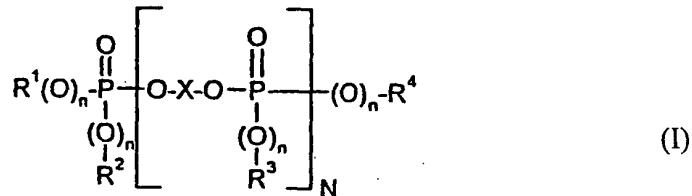
15 If component C is present in the moulding compositions, the ratio by weight of components B:C should be between 2:1 and 1:4, preferably between 1:1 and 1:2, in order to achieve the desired level of mechanical properties for certain purposes of use.

### **Component D**

20

Component D comprises at least one phosphorus compound of formula (I).

25



30

In the above formula,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$ , independently of each other, each denote  $C_1-C_8$ -alkyl,  $C_5-C_6$ -cycloalkyl,  $C_6-C_{12}$ -aryl or  $C_7-C_{12}$ -aralkyl;  $C_6-C_{10}$ -aryl or  $C_7-C_{12}$ -aralkyl are



preferred. The aromatic groups  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  may themselves be substituted with halogen or alkyl groups. The aryl radicals which are particularly preferred are cresyl, phenyl, xlenyl, propylphenyl or butylphenyl, as well as the corresponding brominated and chlorinated derivatives thereof.

5

X in formula (I) denotes a mono- or polynuclear aromatic radical containing 6 to 30 carbon atoms. These are derived from diphenols of the formula (II). Preferred diphenols are diphenylphenol, bisphenol A, resorcinol or hydroquinone or chlorinated or brominated derivatives thereof, for example.

10

n in formula (I) can denote 0 or 1, which are independent of each other. n is preferably equal to 1.

15 N represents a number from 5 to 30. In the case of mixtures of oligomeric phosphorus compounds, N denotes the average degree of polycondensation of component D, which is always  $> 5$ , preferably 5.5 to 20, particularly preferably 6 to 10.

#### Component E

20 Fluorinated polyolefins E have high molecular weights and have glass transition temperatures above  $-30^{\circ}\text{C}$ , generally above  $100^{\circ}\text{C}$ . They preferably have fluorine contents of 65 to 76, particularly 70 to 76 wt.%, and have average particle diameters  $d_{50}$  of 0.05 to 1 000, preferably 0.08 to 20  $\mu\text{m}$ . In general, fluorinated polyolefins E have a density of 1.2 to 2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ . The preferred fluorinated polyolefins E are 25 polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers. These fluorinated polyolefins are known (see "Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pages 484-494; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Volume 13, 1970, pages 623-654; 30 "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Volume 47, No. 10A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pages 134 and 774; "Modern Plastics Encyclopedia",



1975-1976, October 1975, Volume 52, No. 10A, McGraw-Hill, Inc., New York, pages 27, 28 and 472 and US-PS 3 671 487, 3 723 373 and 3 838 092).

They can be prepared by known methods, for example by the polymerisation of 5 tetrafluoroethylene in aqueous medium with a catalyst which forms free radicals, for example sodium, potassium or ammonium peroxydisulfate, at pressures of 7 to 71 kg/cm<sup>2</sup> and at temperatures of 0 to 200°C, preferably at temperatures of 20 to 100°C (for further details, see US Patent 2 393 967 for example). Depending on the form in which they are used, the density of these materials can be between 1.2 and 2.3 g/cm<sup>3</sup>, and 10 the average particle size can be between 0.5 and 1000 µm.

The fluorinated polyolefins E which are preferred according to the invention are tetrafluoroethylene polymers with average particle diameters of 0.05 to 20 µm, preferably 0.08 to 10 µm, and a density of 1.2 to 1.9 g/cm<sup>3</sup>. They are preferably used in the form of 15 a coagulated mixture of emulsions of tetrafluoroethylene polymers E with emulsions of graft polymers B.

Tetrafluoroethylene polymers with average particle diameters of 100 to 1000 µm and 20 densities of 2.0 g/cm<sup>3</sup> to 2.3 g/cm<sup>3</sup> are suitable fluorinated polyolefins E which can be used in the form of powders.

In order to prepare a coagulated mixture of B and E, an aqueous emulsion (latex) of a graft polymer B is first mixed with a finely divided emulsion of a tetrafluoroethylene polymer E; suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions usually have solids contents 25 of 30 to 70 wt.%, preferably 50 to 60 wt.%, in particular 30 to 35 wt.%.

The quantitative data given in the description of component B may include the proportion of graft polymer for the coagulated mixture of graft polymer and fluorinated polyolefins.

30

In the mixture of emulsions, the equilibrium ratio of graft polymer B to tetrafluoroethylene polymer E is 95:5 to 60:40. The mixture of emulsions is subsequently



coagulated in the known manner, for example by spray-drying, freeze-drying or by coagulation by means of the addition of inorganic or organic salts, acids or bases, or by adding organic solvents which are miscible with water, such as alcohols or ketones, preferably at temperatures of 20 to 150°C, particularly 50 to 100°C. If necessary, the 5 mixture can be dried at 50 to 200°C, preferably 70 to 100°C.

Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions are commercially available products and are sold as Teflon® 30 N by the DuPont company, for example.

10 **Component F**

Component F comprises both very finely divided inorganic powders F.1 and monophosphorus compounds F.2 of formula (1A).

15 The very finely divided inorganic powders F.1 which are used according to the invention preferably consist of at least one polar compound of one or more metals of the 1st to 5th main groups or of the 1st to 8th sub-groups of the periodic table, preferably of the 2nd to 5th main groups or of the 4th to 8th sub-groups, particularly preferably of the 3rd to 5th main groups or of the 4th to 8th sub-groups, or consist of compounds of these metals 20 with the elements oxygen, hydrogen, sulfur, phosphorus, boron, carbon, nitrogen or silicon or mixtures thereof.

Examples of preferred compounds include oxides, hydroxides, hydrated oxides, sulfates, sulfites, sulfides, carbonates, carbides, nitrates, nitrites, nitrides, borates, silicates, 25 phosphates, hydrides, phosphites or phosphonates.

The very finely divided inorganic powders preferably consist of oxides, polar anions, phosphates or hydroxides, preferably  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ , boehmite,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , aluminium phosphate or iron oxides, or of  $TiN$ ,  $WC$ ,  $AlO(OH)$ ,  $Sb_2O_3$ , iron oxides, 30  $Na_2SO_4$ , vanadium oxides, zinc borate, silicates such as Al silicates, Mg silicates or one- two- or three-dimensional silicates. Mixtures and doped compounds can also be used.



Furthermore, the surfaces of these nano-scale particles can be modified with organic molecules in order to ensure better compatibility with the polymers. Hydrophobic or hydrophilic surfaces can be produced in this manner.

5 Hydrated aluminas, e.g. boehmite, or  $\text{TiO}_2$ , are particularly preferred.

The average particle diameters of the nanoparticles are less than or equal to 200 nm, preferably less than or equal to 150 nm, particularly 1 to 100 nm.

10 The terms particle size and particle diameter always denote the average particle diameter  $d_{50}$ , as determined by ultracentrifuge measurements according to W. Scholtan *et al.*, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), pages 782-796.

15 The inorganic powder can be incorporated in the thermoplastic moulding composition in amounts of 0.5 to 40, preferably 1 to 25, particularly preferably from 3 to 15 wt.% with respect to the thermoplastic material.

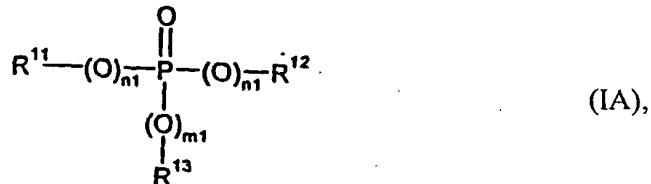
20 The inorganic compounds may be present as powders, pastes, sols, dispersions or suspensions. Powders can be obtained by precipitation from dispersions, sols or suspensions.

25 The powders can be incorporated in the thermoplastic moulding compositions by conventional methods, for example, by the direct kneading or extrusion of the moulding compositions and the very finely divided inorganic powders. The preferred methods comprise the preparation of a master batch, e.g. of flame-retardant additives and at least one component of the moulding compositions according to the invention in monomers or solvents, or the co-precipitation of a thermoplastic component and the very finely divided inorganic powders, e.g. by coprecipitation from an aqueous emulsion and of the very finely divided inorganic powders, optionally in the form of dispersions, suspensions, 30 pastes or sols of the very finely divided inorganic materials.



The polymer mixtures according to the invention may contain, as further flame-retardants, one or more monophosphorus compounds of formula (IA) (component F.2)

5



10

wherein

$\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  and  $\text{R}^{13}$ , independently of each other, denote  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alkyl, which is optionally halogenated, or  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -aryl, which is optionally halogenated,

15

$n_1$  denotes 0 or 1, and

$m_1$  denotes 0 or 1.

20 The phosphorus compounds which correspond to component F.2 and which are suitable according to the invention are generally known (see, for example, Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Vol. 18, page 301 *et seq.* 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 12/1, page 43; Beilstein, Vol. 6, page 177).

25 The preferred substituents  $\text{R}^{11}$  to  $\text{R}^{13}$  comprise methyl, ethyl, butyl, octyl, chloroethyl, 2-chloropropyl, 2,3-dibromopropyl, phenyl, cresyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl and pentabromophenyl. The substituents which are particularly preferred are methyl, ethyl, butyl and phenyl which is optionally substituted by methyl, ethyl, chlorine and/or bromine.

30

Examples of preferred phosphorus compounds F.2 include tributyl phosphate, tris-(2-chloroethyl) phosphate, tris-(2,3-dibromopropyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, diphenyloctyl phosphate, diphenyl-2-ethylcresyl phosphate, tri-(isopropylphenyl) phosphate, halogen-substituted aryl phosphates, methylphosphonic acid dimethyl esters, methylphosphonic acid diphenyl



esters, phenylphosphonic acid diethyl esters, triphenylphosphine oxide and tricresylphosphine oxide.

5 The sought-after flame-retardancy of the moulding compositions according to the invention can therefore be achieved by the use of

- oligomeric phosphorus compounds of formula (I) in combination with very finely divided inorganic powders F.1, which have a synergistic effect,

10 or

- oligomeric phosphorus compounds of formula (I) in combination with monophosphorus compounds F.2 of formula (IA),

15 or, if particularly severe demands are made on the flame-retardancy, by the use of

- oligomeric phosphorus compounds of formula (I) in combination with very finely divided inorganic powders F.1, which have a synergistic effect, and with monophosphorus compounds F.2 of formula (IA).

20

Moreover, the moulding compositions according to the invention may contain at least one of the usual additives, such as internal lubricants and demoulding agents, nucleating agents, anti-static agents and stabilisers, as well as colorants, pigments and/or reinforcing materials. Suitable inorganic reinforcing materials include glass fibres, which are 25 optionally chopped or milled, glass beads, glass spheres, or lamellar reinforcing material such as kaolin, talc, mica or carbon fibres. Chopped or milled glass fibres are preferably used as the reinforcing material. These preferably have a length of 1 to 10 mm and a diameter of < 120 µm and are used in an amount of 1 to 40 parts by weight; the glass fibres are preferably surface-treated.

30

The moulding compositions according to the invention, which contain components A to F and optionally other known additives such as stabilisers, colorants, pigments, internal



lubricants and demoulding agents, as well as antistatic and reinforcing materials, are produced by mixing the respective constituents in the known manner and compounding and extruding them in the melt at temperatures of 200°C to 300°C in conventional processing units such as internal kneaders, extruders and twin-shaft endless screw 5 devices, wherein component E is preferably used in the form of the aforementioned coagulated mixture.

Mixing of the individual constituents can be effected in the known manner, either successively or simultaneously, and either at about 20°C (room temperature) or at 10 elevated temperature.

The moulding compositions of the present invention can be used for the production of moulded articles of any type. In particular, moulded articles can be produced by injection-moulding. Examples of moulded articles which can be produced include: 15 housing parts of any type, e.g. for domestic appliances such as juice presses, coffee machines or mixers, for office equipment such as copiers, printers or monitors, or covering panels in the building sector and parts for the motor vehicle sector. Moreover, the moulded articles can be used in the field of electrical engineering, because they exhibit very good electrical properties.

20 Another form of processing is the production of moulded articles by the thermoforming of prefabricated panels or sheets.

25 The moulding compositions are particularly suitable for the production of moulded articles where particularly severe demands are made on the flame-retardancy of the plastics used.

30 Therefore, the present invention also relates to the use of the moulding compositions according to the invention for the production of moulded articles of any type, preferably of the aforementioned type, and also relates to moulded articles produced from the moulding compositions according to the invention.



Examples

Component A

5 A linear polycarbonate based on bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.252, as measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as the solvent at 25°C and at a concentration of 0.5 g/100 ml.

Component B

10 A graft polymer containing 40 parts by weight of a copolymer of styrene and acrylonitrile in a ratio of 73:27 on 60 parts by weight of particulate, crosslinked polybutadiene rubber (average particle diameter  $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ ), produced by emulsion polymerisation.

Component C

15.

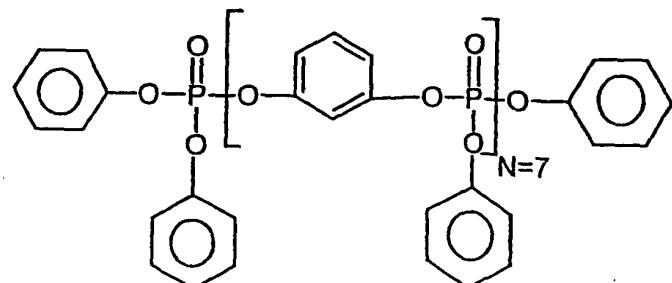
A styrene/acrylonitrile copolymer with a styrene/acrylonitrile ratio of 72:28 and a limiting viscosity of 0.55 dl/g (as measured in dimethylformamide at 20°C).

Component D

20

An oligophosphate of m-phenylene-bis(di-phenyl-phosphate) with N = 7.

25



30



### Component E

A tetrafluoroethylene polymer as a coagulated mixture of an SAN graft polymer emulsion corresponding to B in water and a tetrafluoroethylene polymer emulsion in water. The ratio by weight of graft polymer B to tetrafluoroethylene polymer E in the mixture is 90 wt.% to 10 wt.%. The tetrafluoroethylene polymer emulsion has a solids content of 60 wt.%, and its average particle diameter is between 0.05 and 0.5 µm. The SAN graft polymer emulsion has a solids content of 34 wt.% and an average latex particle diameter of 0.4 µm.

10

### Production of E

The emulsion of tetrafluoroethylene polymer (Teflon 30 N; a product of DuPont) was mixed with the emulsion of SAN graft polymer B and stabilised with 1.8 wt.% with respect to the polymeric solids, of phenolic antioxidants. The mixture was coagulated at 15 85 to 95°C with an aqueous solution of MgSO<sub>4</sub> (Epsom salts) and acetic acid at pH 4 to 5, filtered and washed until practically free from electrolyte, was then freed from the bulk of the water by centrifuging and thereafter was dried at 100°C to form a powder. This powder could then be compounded with the other components in the processing unit 20 described above.

### Component F

F.1: Pural 200, an aluminium oxide hydroxide (a product of Condea, Hamburg, 25 Germany); average particle size about 50 nm.  
F.2: triphenyl phosphate, Disflamoll TP; (a product of Bayer AG, Leverkusen, Germany).

### Production and testing of moulding compositions according to the invention

30

Mixing of components A to F was effected in a 3 litre internal kneader. The moulded articles were produced in an injection-moulding machine, type Arburg 270 E, at 260°C.



The notched bar impact strength was determined by ISO method 180 1A on bars of dimensions 80x10x4 mm<sup>3</sup> at room temperature.

5 The flame-resistance was determined according to UL 94V.

The compositions of the materials tested and the data obtained are summarised in the following Table.



**Table 1**

Compositions and properties of polycarbonate-ABS moulding compositions

Example	1	2	3	4
comparison				
Component (parts by weight)				
A	66.7	66.7	66.7	66.7
B	7.3	7.3	7.3	7.3
C	9.4	9.4	9.4	9.4
D	12.0	12.0	9.0	9.0
E	4.2	4.2	4.2	4.2
F.1	-	0.75	-	0.75
F.2	-	-	3.0	3.0
<hr/>				
Properties:				
ak (ISO 1801A[kJ/m])	15	18	55	62
UL 94 V 3.2 mm				
Assessment	n.d.	V1	V0	V0
Total ABT* (s)	136	39	22	26
UL 94 V 1.6 mm				
Assessment	n.d.	V1	V0	V0
Total ABT* (s)	266	53	27	22

5

\* ABT = afterburning time

The Table shows the surprising improvement in flame-resistance and mechanical  
10 properties due to the use of the flame-retardant combinations according to the invention.



Claims

1. A flame-retardant thermoplastic moulding composition containing

5        A. 5 to 95 parts by weight of an aromatic polycarbonate or polyestercarbonate

10      B. 0.5 to 60 parts by weight of at least one graft polymer of

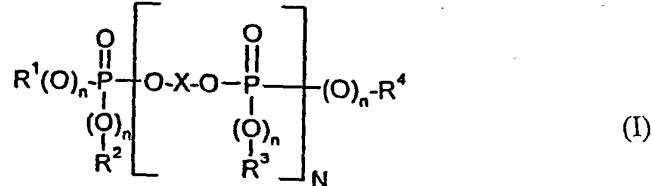
10      B.1 5 to 95 wt.% of one or more vinyl monomers on

10      B.2 95 to 5 wt.% of one or more graft substrates with a glass transition temperature <10°C

15      C. 0 to 45 parts by weight of a thermoplastic vinyl copolymer,

15      D. 0.5 to 20 parts by weight of at least one phosphorus compound of general formula (I)

20



25

wherein

30       $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ , and  $\text{R}^4$ , independently of each other, each represent  $\text{C}_1$ - to  $\text{C}_8$ -alkyl,  $\text{C}_5$ - to  $\text{C}_6$ -cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - to  $\text{C}_{20}$ -aryl or  $\text{C}_7$ - to  $\text{C}_{12}$ -aralkyl, which are optionally halogenated,

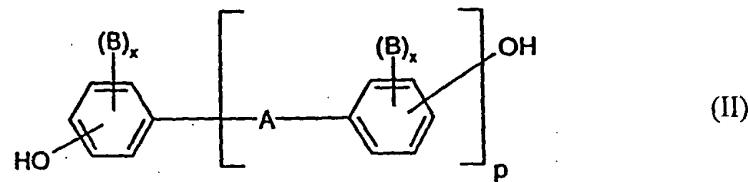
35       $n$  represents 0 or 1, which are independent of each other,

35       $N$  is an average number from 5 to 30,



4. A moulding composition according to Claim 1, wherein X in formula (I) is derived from diphenols of the formula (II)

5



wherein

10

A denotes a single bond, a C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkylene, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> alkylidene, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> cycloalkylidene, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, a C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-arylene radical, which can be condensed with other rings which optionally contain heteroatoms, a radical of formula (III)

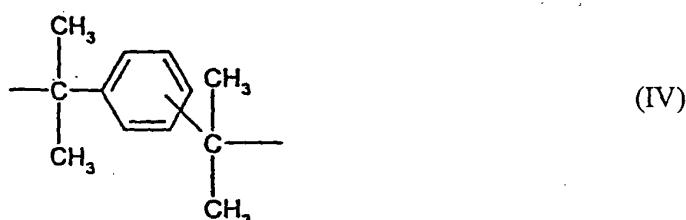
15



20

or a radical of formula (IV)

25



radicals B, independent of each other, each denote a C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl radical, a halogen, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl radical, or a C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-aralkyl radical,

30

x denotes 0.1 or 2, which are independent of each other in each case,

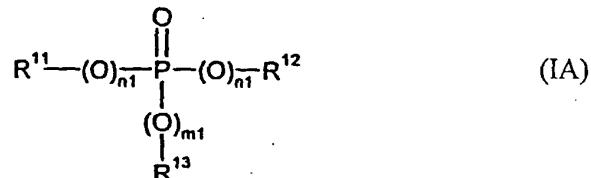


X represents a mono- or polynuclear aromatic radical containing 6 to 30 carbon atoms,

E 0 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin, and

F.1 0.5 to 40 parts by weight of a very finely divided inorganic powder with an average particle diameter of less than or equal to 200 nm, and/or

F.2 0.5 to 20 parts by weight of a monophosphorus compound of formula (IA)



wherein

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup>, independently of each other, denote C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, which is optionally halogenated, or C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl, which is optionally halogenated,

m1 denotes 0 or 1, and

n1 denotes 0 or 1,

wherein the sum of all the parts by weight of all the components is 100.

2. A moulding composition according to Claim 1, wherein the phosphorus compounds of formula (I) have an average N of 5.5 to 20.

3. A moulding composition according to one of Claims 1 to 2, wherein in formula (I) R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> each denote, independently of each other, a cresyl, phenyl, xylenyl, propylphenyl or butylphenyl radical which is optionally brominated or chlorinated, and X is derived from bisphenol A, resorcinol or hydroquinone, which are optionally chlorinated or brominated.



p is 1 or 0, and

$R^5$  and  $R^6$  can be selected individually and independently of each other for each  
 $X^1$ , and denote hydrogen or  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,

5

$X^1$  denotes carbon, and

m denotes an integer from 4 to 7, with the proviso that  $R^5$  and  $R^6$  simultaneously denote alkyl on at least one  $X^1$  atom.

10

5. A moulding composition according to one of Claims 1 to 4, wherein the monophosphorus compound F.2 of formula (IA) is selected from at least of the compounds tributyl phosphate, tris-(2-chloroethyl) phosphate, tris-(2,3-dibromopropyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, diphenyloctyl phosphate, diphenyl-2-ethylcresyl phosphate, tri-(isopropylphenyl) phosphate, a halogen-substituted aryl phosphate, methylphosphonic acid dimethyl ester, methylphosphonic acid diphenyl ester, phenylphosphonic acid diethyl ester, triphenylphosphine oxide or tricresylphosphine oxide.

20

6. A moulding composition according to one of Claims 1 to 5, containing, as component F.1, compounds of one of the metals of the 1st to 5th main groups or of the 1st to 8th sub-groups of the periodic table with the elements oxygen, sulfur, boron, carbon, phosphorus, nitrogen, hydrogen, or silicon or mixtures thereof.

25

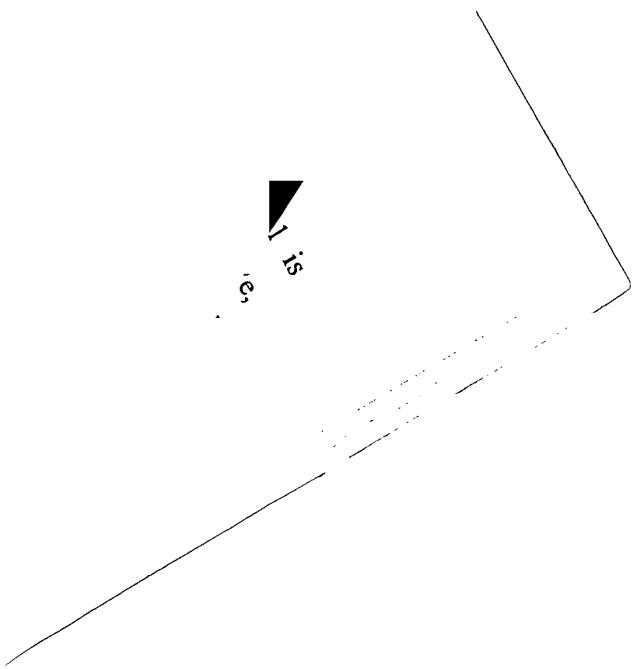
7. A moulding composition according to Claim 6, containing, as component F.1, compounds of at least one of the metals of the 2nd to 5th main groups or of the 4th to 8th sub-group of the periodic table with the elements oxygen, sulfur, boron, carbon, phosphorus, nitrogen, hydrogen or silicon or mixtures thereof.

30

8. A moulding composition according to Claim 7, wherein component F.1 is an oxide, hydroxide or phosphate.



9. A moulding composition according to Claim 8, wherein component selected from at least one of the compounds  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ , boehmite,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , aluminium phosphate, iron oxides and mixtures and doped compounds thereof.  
5
10. A moulding composition according to Claim 9, wherein component F.1 is boehmite or  $TiO_2$ .
- 10 11. A moulding composition according to one of Claims 1 to 10, wherein inorganic powder F.1 has an average particle diameter less than or equal to 200 nm.
12. A moulding composition according to one of Claims 1 to 11, containing 30 to 90 parts by weight of component A, 1 to 40 parts by weight of component B, 0 to 30 parts by weight of component C, 1 to 18 parts by weight of component D and 1 to 15 parts by weight of component F.1 and/or 1 to 18 parts by weight of F.2.
13. A moulding composition according to one of Claims 1 to 12, containing 50 to 80 parts by weight of component A, 2 to 25 parts by weight of component B, 2 to 25 parts by weight of component C, 2 to 15 parts by weight of component D and 2 to 20 parts by weight of component F.1 and/or 2 to 15 parts by weight of component F.2.
14. A moulding composition according to one of Claims 1 to 13, wherein the ratio by 25 weight of components B:C is between 2:1 and 1:4.
15. A moulding composition according to one of Claims 1 to 14, characterised in that graft substrate B.2 is a diene rubber, an acrylate rubber, a silicone rubber or an ethylene-propylene-diene rubber.  
30
16. A moulding composition according to one of Claims 1 to 15, characterised in that they contain at least one additive from the group comprising stabilisers, pigments,



demoulding agents, flow enhancers, inorganic reinforcing materials, antistatic agents.

17. The use of the moulding compositions according to any one of Claims 1 to 16 for the production of a moulded article.
18. A moulded article produced from a moulding composition according to any of Claims 1 to 16.



and/or

